

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Juni 2005 (16.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/053938 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B29C 67/24**,
47/58, 45/18, C08J 3/24, C08L 75/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013473

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. November 2004 (27.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 56 611.2 1. Dezember 2003 (01.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HILMER, Klaus**
[DE/DE]; Heinrichstr. 17, 49448 Brockum (DE). **HENZE,
Oliver, Steffen** [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 176,
39435 Schneidlingen (DE). **PETERS, Sabine** [DE/DE];
Landwehrstrasse 26, 49638 Nortrup (DE). **MAI, Z, Hanke**
[DE/DE]; Gagelstrasse 36, 49356 Diepholz (DE).

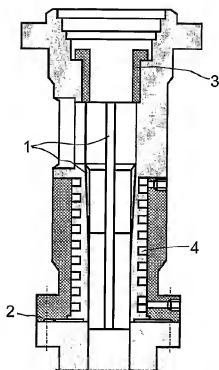
(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GI, HM, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REACTING (I) THERMOPLASTIC POLYURETHANES WITH (II) COMPOUNDS CONTAINING
ISOCYANATE GROUPS

(54) Berechnung: VERFAHREN ZUR UMSETZUNG VON (I) THERMOPLASTISCHEN POLYURETHANEN MIT (II) ISO-
CYANATGRUPPEN AUFWEISENDEN VERBINDUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for reacting (i) thermo-
plastic polyurethanes with (ii) compounds containing isocyanate groups,
according to which (i) thermoplastic polyurethane is delivered to an ex-
truder or an injection molding apparatus by means of a feeding aid and is
mixed with (ii) compounds comprising isocyanate groups in said extruder
or injection molding apparatus.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Um-
setzung von (i) thermoplastischen Polyurethanen mit (ii) Isocyanatgrup-
pen aufweisenden Verbindungen, wobei man (i) thermoplastisches Poly-
urethan durch eine Einzugshilfe einem Extruder oder einer Spritzgussap-
paratur zuführt und in dem Extruder oder der Spritzgussapparatur mit (ii)
Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen mischt.

WO 2005/053938 A1



KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LI, MC, NL, PL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Umsetzung von (i) thermoplastischen Polyurethanen mit (ii) Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Umsetzung von (i) thermoplastischen Polyurethanen mit (ii) Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, insbesondere Fasern, Schläuche, Kabelmäntel, Profile, Formkörper und Folien, die durch das erfindungs-
gemäße Verfahren erhältlich sind.

10

Die Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen, die im Folgenden auch als TPU abgekürzt werden, ist allgemein bekannt.

15

TPU sind teilkristalline Werkstoffe und gehören zu der Klasse der thermoplastischen Elastomere. Charakteristisch für Polyurethan-Elastomere ist der segmentierte Aufbau der Makromoleküle. Aufgrund der unterschiedlichen Kohäsionsenergiedichten dieser Segmente erfolgt im Idealen Fall eine Phasentrennung in kristalline "harte" und amorphe "weiche" Bereiche. Die resultierende Zweiphasenstruktur bestimmt das
Eigenschaftsprofil von TPU.

20

Zur Verbesserung des Eigenschaftsprofils von TPU ist es aus der Literatur bekannt, Vernetzung in das TPU einzuführen, die dazu führen, dass die Festigkeiten erhöht, die Wärmestandfestigkeit verbessert, Zug- und Druckverformungsrest verringert,
Beständigkeiten gegen Medien aller Art, Rückstellvermögen und Kriechverhalten verbessert werden.

25

Als Verfahren zur Vernetzung sind u.a. UV- oder Elektronenstrahlvernetzung, Vernetzung über Siloxangruppen und die Ausbildung von Vernetzungen durch Zugabe von Isocyanaten zum geschmolzenen TPU bekannt. Die Umsetzung eines TPU bevorzugt in geschmolzenem Zustand mit Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen wird auch als Prepolymervernetzung bezeichnet und ist allgemein aus US 42 61 946, US 43 47 338, DE-A 41 15 508, DE-A 4 412 329, EP-A 922 719, GB 2347933, US 61 42 189, EP-A 1 158 011 bekannt. Trotz dieser allgemeinen Kenntnis über die
Möglichkeiten der Prepolymervernetzung konnte sich dieses Verfahren bislang in der Praxis nicht durchsetzen. Gründe hierfür liegen unter anderem in der schwierigen apparativen Ausgestaltung. Das möglichst homogene Vermischen des üblicherweise als Granulat vorliegenden TPU mit den flüssigen oder zähflüssigen Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen führt in der Praxis zu erheblichen Schwierigkeiten. Zum
anderen stellt auch die Umsetzung des TPU mit den Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen eine schwierige chemische Aufgabe dar, da das Vermischen des geschmolzenen TPU mit dem Prepolymer üblicherweise in einem Extruder durchgeführt wird, der bei einer zu schnellen oder zu dichten Vernetzung insbesondere mit höher-

40

funktionellen Isocyanaten oder aufgrund des Molekulargewichtsaufbaus aufgrund der daraus resultieren Aushärtung schnell verstopfen kann. Andererseits wird eine möglichst ausgeprägte Vernetzung angestrebt.

- 5 Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Umsetzung von (i) thermoplastischen Polyurethanen mit (ii) Isocyanatgruppen, insbesondere enthaltend tri- und Polyisocyanate aufweisenden Verbindungen zu entwickeln, das hinsichtlich der apparativen Ausgestaltung eine sichere, schnelle und verlässliche Umsetzung ermöglicht. Dabei sollten Schwankungen in den Produkteigenschaften ebenso vermieden werden wie Durchsatzschwankungen mit resultierenden Maßschwankungen bei Extrudieren, Ablagerungen im Extruder bzw. in der Spritzgießmaschine, zu frühe Wirkung der Vernetzung über Triisocyanate mit stoppen der Förderung (verstopfen der Anlage).
- 10 Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, dass man (i) bevorzugt granuliertes thermoplastisches Polyurethan durch eine Einzughilfe, d.h. eine förderwirksame Einzugszone, einem Extruder oder einer Spritzgussapparatur, bevorzugt einem Extruder zuführt und in dem Extruder oder der Spritzgussapparatur, bevorzugt in dem Extruder mit (ii) Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen mischt und bevorzugt bereits im Extruder umsetzt.

- Durch den erfindungsgemäßen Einsatz einer Einzughilfe, durch die (i) und bevorzugt auch (ii) dem Extruder zugeführt werden, an dem Extruder oder an der Spritzgussapparatur gelingt es, dass feste TPU-Granulat zusammen oder getrennt, bevorzugt zusammen mit den bevorzugt bei 15°C flüssigen oder zähflüssigen, bevorzugt flüssigen (ii) Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen in den Extruder oder die Spritzgussapparatur schnell und sicher einzuführen. Da über die Länge des Extruders üblicherweise der Druck der Schmelze steigt, wird man die (ii) Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen bevorzugt an einer Stelle in den Extruder einführen, an der der Druck der Schmelze kleiner als 200 bar ist. Besonders bevorzugt wird man die (ii) Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen zusammen mit (i) thermoplastischen Polyurethanen durch die Einzughilfe dem Extruder oder der Spritzgussapparatur einführen, d.h. man verwendet dieselbe Einzughilfe für (i) und (ii).
- 25
- 30
- 35 Abgesehen von der erfindungswesentlichen Einzughilfe kann es sich bei dem Extruder ansonsten um einem allgemein bekannten Extruder handeln, wie er beispielsweise zur Extrusion von TPU allgemein bekannt ist. Allerdings führen die besonders bevorzugten Ausgestaltungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu einer besonders effektiven und wirtschaftlichen Durchmischung und Umsetzung von (i) und (ii).

- 40 Einzughilfen für Extruder sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Extrusion allgemein bekannt und vielfach beschrieben. Bevorzugt handelt es sich bei der Einzughilfe ge-

maß der vorliegenden Erfindung um eine genutete Einzugszone. Genutete Einzugs-
hilfen, Nutbuchsenextruder oder Extruder mit genuteter Einzugszone genannt, sind
dem Fachmann auf dem Gebiet der Extrudertechnik allgemein bekannt und vielfältig
beschrieben, so z.B. in „Der Extruder im Extrusionsprozess – Grundlage für Qualität
und Wirtschaftlichkeit“, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1989, ISBN 3-18-234141-3,
5 Seiten 13 bis 27. Charakteristisch für eine genutete Einzugszone ist das Vorhanden-
sein üblicherweise im wesentlichen parallel zur Längserstreckung der Schnecke in der
Einzugszone des Extruders vorhandene Längsnuten in der Zylinderwand, die üblicher-
weise in Förderrichtung gesehen zum Ende der Einzugszone konisch auslaufen. Ein-
10 dungsgemäß führen diese Nuten trotz der Zudosierung einer flüssigen Komponenten
(ii) in den Extruder zu einer deutlich verbesserten axialen Förderung von (i) und (ii)
durch die Schnecke im Extruder. Dieser deutliche Effekt war unerwartet, da der Fach-
mann erwarten musste, dass die flüssige oder zähfließende Komponente (ii) die Wirk-
samkeit der Nuten reduzieren oder aufheben würde.

15 Bevorzugt weisen die Nuten eine Tiefe auf, die zwischen 10 % und 90 % des mittleren
Teilchendurchmessers von (i) beträgt, d.h. die Tiefe der Nuten ist deutlich kleiner als
der mittlere Teilchendurchmesser des granulierten TPU (i). Besonders bevorzugt
weisen die Nuten eine Tiefe zwischen 1 mm und 8 mm, bevorzugt zwischen 2 mm
20 und 5 mm auf. Die genutete Einzugszone besitzt bevorzugt eine Länge zwischen
dem 2-fachen und dem 4-fachen des Schneckendurchmessers. Bevorzugt weist
die genutete Einzugszone zwischen 4 und 32, besonders bevorzugt zwischen 4 und
16 Nuten auf, die bevorzugt parallel oder spiralförmig, bevorzugt parallel zur Längs-
achse des Extruders verlaufen.

25 Als Schnecken könne allgemein bekannte Schnecken eingesetzt, z.B. 3- oder 5-Zonen
Schnecken. Besondere Vorteile ergeben sich im vorliegenden Verfahren, wenn man
einen Extruder einsetzt, der eine Barrierschnecke aufweist. Barrierschnecken sind
in der Extrusion allgemein bekannt, z.B. aus „Der Extruder im Extrusionsprozess –
30 Grundlage für Qualität und Wirtschaftlichkeit“, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1989,
ISBN 3-18-234141-3, Seiten 107 bis 125, Seiten 139 bis 143. Unerwartet und für
den Fachmann überraschend führen gerade Barrierschnecken bei der erfindungs-
gemäßen fest-flüssig-Dosierung insbesondere beim Vermischen und Umsetzen von (i)
und (ii) zu besonderen Vorteilen, die darin liegen, dass das die flüssigen Komponenten
35 schnell über den Barrieresteg in das Schmelzabett der Schnecke übertreten und da-
durch selbst thermisch nicht geschädigt werden sowie das Aufschmelzen der Granu-
late nicht beeinflussen. Die Umsetzung von (i) und (ii) erfolgt dann bevorzugt aus-
gehend von sehr hohem Isocyanatgehalt langsam abfallend, da kontinuierlich
Schmelze über die Barriere fließt. Dadurch wird der Prozess besonders gut kontrollier-
40 bar.

Ein beispielhafter Extruder ist in der Figur 1 dargestellt mit den folgenden Bedeutungen für die Abkürzungen:

- 1: Einfülltrichter
- 2: genutete Einzugszone
- 5 3: elektrische Heizung
- 4: Schnecke
- 5: Zylinder
- 6: Anschlussflansch
- 7: Getriebe
- 10 8: Antriebsmotor
- 9: Kühlgebläse.

In der Figur 2 ist eine beispielhafte genutete Einzugszone dargestellt mit den folgenden Bedeutungen für die Abkürzungen:

- 15 1: Längsnut
- 2: Wärmetrennung
- 3: Dichtbuchse
- 4: Kühlung

- 20 In der Figur 3 ist eine beispielhafte genutete Einzugszone im Längsschnitt, d.h. parallel zur Schnecke dargestellt, während in Figur 4 verschiedene beispielhafte genutete Einzugszonen im Querschnitt abgebildet sind. Dabei bedeuten:

DN: Nenndurchmesser
X: Aufweitung des Durchmessers.

- 25 Die Temperatur der Schmelze in dem Extruder oder in der Spritzgussapparatur, bevorzugt dem Extruder beträgt üblicherweise zwischen 150°C bis 240°C, bevorzugt zwischen 180°C bis 230°C.

- 30 Die Verweilzeit des TPU in dem Extruder beträgt bevorzugt zwischen 120 s und 600 s.

Das erfindungsgemäße Verfahrensprodukt kann nach allgemein bekannten Verfahren zu Formkörpern aller Art, Folien, Schläuchen, Kabelummantelungen, Spritzgussartikeln oder Fasern verarbeitet werden. Die Verarbeitungstemperatur bei der Herstellung der

- 35 Folien, Formkörpern oder Fasern beträgt bevorzugt bis 150 bis 230°C, besonders bevorzugt 180 bis 220°C. Eine Verarbeitung der Mischung zu den gewünschten Folien, Formkörpern und/oder Fasern erfolgt bevorzugt direkt nach oder während dem Vermischen der Komponenten (i) und (ii), da eine thermoplastische Verarbeitung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zu Folien, Formkörpern oder Fasern bevorzugt vor
- 40 und/oder während der Ausbildung der Vernetzungen durchgeführt wird.

Durch eine anschließende Temperung/Lagerung der Verfahrensprodukte aus der Extrusion, dem Spritzguss oder der Schmelzverspinnung, beispielsweise den Formkörpern, Folien oder Fasern, bei einer Temperatur von beispielsweise 120 bis 80°C für eine Dauer von üblicherweise mindestens 2 Stunden, bevorzugt 12 bis 48 Stunden können Allophanat- Uretidion- und/oder Isocyanuratvernetzungen evtl. durch Hydrolyse auch Harnstoffbindungen und Biurete durch die im Überschuss vorhandenen Isocyanatgruppen in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten ausgebildet werden. Diese Vernetzungen führen zu den sehr vorteilhaften Eigenschaften der Produkte in Bezug auf die Temperaturstabilität und das Hystereseverhalten nach Belastung.

Gemäß dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren können allgemein bekannte TPU als (i) und allgemein bekannte Isocyanatgruppen aufweisende Verbindungen als (ii) eingesetzt werden, wobei als (ii) sowohl allgemein bekannte Diisocyanate, z.B. die an späterer Stelle unter (a) dargestellten Isocyanate, insbesondere 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), als auch Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere und/oder Isocyanate enthaltend Biuretstrukturen und/oder Isocyanuratstrukturen in Frage kommen. Beispielfhaft seien die folgenden Verbindungen genannt: aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylendiisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat, Mischungen aus 4,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten, Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylpolymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI), Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Außerdem können Isocyanate mit Isocyanurat- und/oder Biuretstrukturen, Ester-, Harnstoff-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Dialkylenglykolen, Trialkylenglykolen oder Polyoxyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis 6000, insbesondere mit Molekulargewichten bis 1500, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanatmischungen, modifiziertes Roh-MDI oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt

werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethenglykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat. Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

- 15 Ein weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, die chemischen Komponenten derart zu optimieren, dass bei sehr guter Prozesssicherheit eine möglichst ausgeprägte Vernetzung erreicht werden kann.

- 20 Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, dass man als (ii) Isocyanatgruppen aufweisende Verbindungen (iia) Verbindungen mit mindestens drei, bevorzugt drei Isocyanatgruppen auf der Basis von aliphatischen Isocyanaten, bevorzugt Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und/oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), besonders bevorzugt Hexamethylen-diisocyanat (HDI), und (iib) Verbindungen mit zwei Isocyanatgruppen auf der Basis von aromatischen Isocyanaten, bevorzugt 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), besonders bevorzugt 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat einsetzt.

- Durch diese besonders bevorzugte Zusammensetzung, bevorzugt Mischung von (ii) enthaltend (iia) und (iib) werden durch den Einsatz dreifunktionaler Isocyanate (iia) Vernetzungspunkte schon in der Schmelze eingeführt, die nicht erst bei einem anschließenden Tempern/Lagern ausgebildet werden müssen. Dies führt zu einer quantitativeren Ausbildung von Vernetzungen im Verfahrensprodukt bevorzugt über Urethanstrukturen, die im Vergleich zu Allophanatvernetzungen stabiler sind. Der Einsatz dieser dreifunktionalen Isocyanate (iia) alleine ist üblicherweise mit deutlichen Nachteilen verbunden, da diese zu einer Vernetzung unter gleichzeitigem Molekulargewichtsaufbau führen und damit Verstopfung des Extruders führen. Eine ausreichende Prozesssicherheit kann somit nur schwierig erreicht werden. Durch den besonders bevorzugten Einsatz von den difunktionalen Verbindungen (iib) und dem damit verbundenen Molekulargewichtsabbau der Schmelze kann eine sichere und wirtschaftliche Verfahrensführung ermöglicht werden. Dies gilt umso mehr, da (iia) auf aliphatischen Isocyanaten basiert, d.h. dass es sich bei den Isocyanatgruppen von (iia) um aliphatische Isocyanatgruppen handelt. Diese Isocyanatgruppen sind deutlich weniger reaktiv bei-

spielsweise gegenüber Hydroxylgruppen als aromatische Isocyanatgruppen. Da die difunktionellen, d.h. zwei Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen (iib) aromatische Isocyanatgruppen aufweisen, reagiert (iib) deutlich schneller mit dem TPU als (iia), so dass es trotz der Vernetzung über Urethanbindungen des Trisocyanats zu keinem oder nur geringem Molekulargewichtsaufbau kommt. Eine Verstopfung im Extruder oder in der Spritzgussapparatur wird somit durch (iib) zurückgedrängt und vermieden.

Überraschend wurde gefunden, dass die Zudosierung von Triisocyanaten und Diisocyanaten zu einer ausgezeichneten Schmelzestabilität führt. Dabei kann über die Zudosierung von MDI in geringen Mengen über das Molekulargewicht des TPU die Schmelzestabilität verbessert werden.

Als (iia) setzt man bevorzugt ein Isocyanurat mit drei Isocyanatgruppen ein, bevorzugt ein Isocyanurat auf der Basis von HDI, d.h. ein trimerisiertes HDI, bei dem drei HDI eine Isocyanuratstruktur ausbilden und drei freie Isocyanatgruppen vorliegen. Besonders bevorzugt setzt man als (iia) ein Isocyanurat mit einem NCO-Gehalt zwischen 20 % und 25 %, bevorzugt zwischen 21,5 % und 22,5 % und einer Viskosität bei 23°C zwischen 2500 mPas und 4000 mPas ein.

Als (iib) setzt man bevorzugt 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), ein Carbodiimid-modifiziertes MDI und/oder ein Prepolymer auf der Basis von MDI ein. Besonders bevorzugt ist als (iib) ein Prepolymer auf der Basis von 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Alkandiol, bevorzugt Dipropylenglykol, mit einem Molekulargewicht zwischen 60 g/mol und 400 g/mol und Polyetherdiol, bevorzugt Polypropylenglykolether, mit einem Molekulargewicht zwischen 500 g/mol und 4000 g/mol. Besonders bevorzugt ist ein Prepolymer als (iib) mit einer Viskosität bei 25°C zwischen 500 mPas und 800 mPas, bevorzugt zwischen 550 mPas und 770 mPas und einem NCO-Gehalt zwischen 20 % und 25 %, bevorzugt zwischen 22,4 % und 23,4 %.

Bevorzugt setzt man (iia) und (iib) in einem Gewichtsverhältnis von (iia) : (iib) zwischen 1 : 1 und 1 : 10, bevorzugt zwischen 1 : 3 und 1 : 4 einsetzt.

Besonders bevorzugt führt man das Verfahren derart durch, dass man pro 100 Gew.-Teilen (i) thermoplastisches Polyurethan zwischen 1 und 10 Gew.-Teile, bevorzugt zwischen 2 und 6 Gew.-Teile (ii) Isocyanatgruppen aufweisende Verbindungen einsetzt.

Durch den Überschuss an Isocyanatgruppen durch die Zugabe von (ii) wird erreicht, dass diese Isocyanatgruppen während und/oder nach dem Mischen der Komponenten (i) und (ii) in kaltem oder warmen Zustand der Komponenten Vernetzungen in Form

von beispielsweise Urethan-, Allophanat-, Uretidion-, und/oder Isocyanuratstrukturen sowie eventuell Harnstoff- und Biuretbindungen ausbilden, die zu den verbesserten Eigenschaften der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte führen. Die Bildung der Vernetzungen kann gegebenenfalls durch Zugabe von Katalysatoren, die zu diesem
5 Zweck allgemein bekannt sind, beispielsweise Alkaliacatate- und/oder formiate, gefördert werden. Außerdem erfolgt eine Vernetzung über freie gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen, z.B. Hydroxylgruppen oder primäre oder sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, des linearen TPU-Polymers. Diese reaktiven Gruppen können bereits in dem TPU-Granulat vorliegen, sie entstehen aber auch im Extruder in
10 der TPU-Schmelze z.B. durch thermodynamische Spaltung des Polymerstranges unter Verarbeitungsbedingungen oder auch beim Lagern oder Tempern des Isocyanat-reichen Materials.

Als TPU können allgemein bekannte TPU eingesetzt werden. Die TPU können in
15 dem erfindungsgemäßen Verfahren in üblicher Form, beispielsweise als Granulat oder Pellets, bevorzugt Granulat, eingesetzt werden. TPU sind allgemein bekannt und vielfältig beschrieben.

Verfahren zur Herstellung von TPU sind allgemein bekannt. Beispielsweise können die
20 thermoplastischen Polyurethane durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10000 und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen herstellt werden. Im Folgenden sollen beispielhaft
25 die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten TPU dargestellt werden. Die bei der Herstellung der TPU üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (e) und/oder (f) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

30 a) Als organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethyldiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5,
35 2-Ethyl-butylendiisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-
40 Naphthyldiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat.

- b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten von 500 bis 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis 4000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, besonders bevorzugt solche Polyetherole auf Basis von Polyoxytetramethylen glykol. Die Polyetherole weisen den Vorteil auf, dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen.
- c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekalenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylen glykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.
- d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylamino)ethoxy-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinn diacetat, Zinn dioctoat, Zinn dilaurat oder die Zinn dialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinn diacetat, Dibutylzinn dilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-% pro 100 Gew.-% Polyhydroxyverbindung (b) eingesetzt.
- e) Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, Stabilisatoren, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher. Als

Hydrolyseschutzmittel werden bevorzugt oligomere und/oder polymere aliphatische oder aromatische Carbodilimide verwendet.

- Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen, z.B. aus *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001. Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf. Zur Einstellung von Härte der TPU können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der TPU mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt. Die Umsetzung kann bei üblichen Kennzahlen erfolgen, bevorzugt bei einer Kennzahl von 60 bis 120, besonders bevorzugt bei einer Kennzahl von 80 bis 110. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, d.h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (b) und (c). Bei einer Kennzahl von 100 kommt auf eine Isocyanatgruppe der Komponente (a) ein aktives Wasserstoffatom, d.h. eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion, der Komponenten (b) und (c). Bei Kennzahlen über 100 liegen mehr Isocyanatgruppen als OH-Gruppen vor. Die Herstellung der TPU kann nach den bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach one-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt. Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z.B. bei Temperaturen von 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert oder beim Granulieren abgekühlt.
- Die folgenden Isocyanatgruppen aufweisende Verbindungen wurden eingesetzt
- (a) Lupranat® MP 102 (modifiziertes Diphenylmethandilisocyanat (MDI), BASF Aktiengesellschaft) und Basonat® HI 100 (Trisocyanat auf Basis von isocyanuratisiertem Hexamethyldilisocyanat (HDI), BASF Aktiengesellschaft) im Gewichtsverhältnis 4 : 1
- (b) Lupranat® MP 102 (BASF Aktiengesellschaft) und Basonat® HI 100 (BASF Aktiengesellschaft) im Gewichtsverhältnis 2 : 1
- (c) Lupranat® MP 102 (BASF Aktiengesellschaft) Die erhaltenen Mischungen und das reine Isocyanat konnten bei Raumtemperatur mit einer Zahnpumpe gefördert werden.

Beispiel 1

- Verschiedene Mengen der Mischung (b) wurden in einem Extruder mit genuteter Einzugszone, I/D 25-32, und einer Barriere-Mischteil-Schnecke deren Einzugsbereich auf Nuten abgestimmt war, in ein Elastollan® E 1180A (TPU der Elastogran GmbH) zudosiert. Es wurden homogene Extrudate mit glatter Oberfläche erhalten.

Beispiel 2

- Die Proben aus Beispiel 1 (2-4g) wurden in DMF (50 ml) für 14 Stunden gerührt. Danach wurden für die Proben die löslichen Anteile bestimmt.

Tabelle 1: Lösliche Anteile der in Bsp. 1 erhaltenen Materialien.

Zusatz an Isocyanat in Gewichtsprozent bezogen auf den Extruderausstoß	Temperatur	Zusatz zum DMF	Lösliche Anteile (%)
0	20h bei 100°C	Dibutylamin 1%	100
0	20h bei 100°C		100
0		Dibutylamin 1%	100
0			100
2,5	20h bei 100°C	Dibutylamin 1%	18
2,5	20h bei 100°C		2
2,5		Dibutylamin 1%	60
2,5			7
5	20h bei 100°C	Dibutylamin 1%	8
5	20h bei 100°C		1
5		Dibutylamin 1%	16
5			2

- Aromatische Allophanatbindungen werden von DMF enthaltend Dibutylamin aufgelöst. Die geringe Löslichkeit der vernetzten TPU in DMF enthaltend 1% Dibutylamin zeigt, dass hier die Vernetzung über eine beständigere Vernetzungsart, z.B. Urethanbindungen, erfolgte. Der Zusatz von 5% Isocyanat (b) ergab höhere Vernetzungsgrade als der Zusatz von 2,5%.

Beispiel 3

- Die Mischungen (a) und (b) sowie (c) wurden in einem Extruder mit genuteter Einzugszone, I/D 25-32, und einer Barriere-Mischteil-Schnecke deren Einzugsbereich auf Nu-

ten abgestimmt war, in ein Elastollan® E 1180A zudosiert. Es wurden homogene Extrudate mit glatter Oberfläche erhalten.

Beispiel 4

5

Die Proben aus Beispiel 3 (2-4g) wurden in DMF (50 ml) für 14 Stunden gerührt. Danach wurden für die Proben die löslichen Anteile bestimmt.

Tabelle 2: Lösliche Anteile der in Bsp. 3 erhaltenen Materialien.

10

zugegebenes Isocyanat	Zusatz an Isocyanat in Gewichtsprozent bezogen auf den Extruderausstoß	Temperatur	Zusatz zum DMF	Lösliche Anteile (%)
-	0	20h bei 100°C	Dibutylamin 1%	100
(b)	2.5	20h bei 100°C	Dibutylamin 1%	8
(a)	2.5	20h bei 100°C	Dibutylamin 1%	54
(b)	4	20h bei 100°C	Dibutylamin 1%	1
(a)	4	20h bei 100°C	Dibutylamin 1%	33
(c)	4	20h bei 100°C	Dibutylamin 1%	100
-	0	20h bei 100°C		100
(b)	2.5	20h bei 100°C		2
(a)	2.5	20h bei 100°C		2
(b)	4	20h bei 100°C		2
(a)	4	20h bei 100°C		2
(c)	4	20h bei 100°C		40
-	0		Dibutylamin 1%	100
(b)	2.5		Dibutylamin 1%	88
(a)	2.5		Dibutylamin 1%	100
(b)	4		Dibutylamin 1%	15
(a)	4		Dibutylamin 1%	82
(c)	4		Dibutylamin 1%	100
-	0			100
(b)	2.5			15
(a)	2.5			7
(b)	4			3
(a)	4			3
(c)	4			45

Die Vernetzung mit dem Isocyanat (c) verlief über in DMF mit Dibutylamin lösliche Allophanate. Es ist bekannt, dass diese Allophanate reversibel bei Temperaturen oberhalb von 150-160°C gespalten werden können. Die Vernetzungspunkte erhalten durch Verwendung der Isocyanatmischungen (a) und (b) wurden von Dibutylamin nicht oder weniger angegriffen und waren deshalb stabiler als die mit dem Isocyanat (c). Die Vernetzung mit einer Mischung aus zwei und dreifunktionellem Isocyanat stellte deshalb eine qualitativ höhere Stufe der Vernetzung dar. Mit der Isocyanatmischung (b) wurde die stabilste Vernetzung erreicht, da diese Mischung den höchsten Anteil an trifunktionellem Isocyanat enthielt.

10

Beispiel 5

Die Mischung (b) wurde in einem Extruder mit genuteter Einzugszone, I/D 25-32, und einer Barriere-Mischteil-Schnecke deren Einzugsbereich auf Nuten abgestimmt war, in ein Elastollan® E 1154D zudosiert. Es wurden homogene Extrudate mit glatter Oberfläche erhalten.

15

Beispiel 6

Die Proben aus Beispiel 5 (2-4g) wurden in DMF (50 ml) für 14 Stunden gerührt. Danach wurden für die Proben die löslichen Anteile bestimmt.

20

Tabelle 3: Lösliche Anteile der in Bsp. 5 erhaltenen Materialien.

Zugegebenes Isocyanat bezogen auf den Extruderausstoß	Zusatz an Isocyanat in Gewichtsprozent	Temperatur	Zusatz zum DMF	Lösliche Anteile (%)
-	0	20h bei 100°C	Dibutylamin 1%	100
(b)	5	20h bei 100°C	Dibutylamin 1%	23
-	0	20h bei 100°C		100
(b)	5	20h bei 100°C		2

25

TPU Materialien mit hoher Shore Härte können mit dem verwendeten Verfahren vernetzt werden.

Beispiel 7

30

Die Mischung (b) wurde in einem Extruder mit genuteter Einzugszone, I/D 25-32, und einer Barriere-Mischteil-Schnecke deren Einzugsbereich auf Nuten abgestimmt war, in ein Elastollan® E 1180A zudosiert. Es wurden die Materialien 1 und 2 mit den in Tabel-

le 4 dargestellten Eigenschaften erhalten. Das vernetzte Material zeigte einen verbesserten Zugverformungsrest.

- 5 Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften der vernetzten Materialien (5% Isocyanat zudosiert) im Vergleich zum Standardmaterial (0% Isocyanat zudosiert).

	Zusatz an Isocyanat (b) in Gewichtsprozent bezogen auf den Extruderausstoß	Härte Shore A	Zugfestigkeit (MPa)	Reißdehnung (%)	Zugverformungsrest (%)
Material 1	0	80	44,9	549	35
Material 2	5	82	33,3	353	12

Beispiel 8

- 10 Die Proben gemäß Bsp. 7 wurden einem Hot Set Test unterzogen (an DIN EN 60811-2-1 angelehnt). Die Proben wurden bei 20 mm² Querschnitt bei 180°C mit einem Gewicht von 400g belastet.

Tabelle 5: Hot Set Test angelehnt an DIN EN 60811-2-1.

15

	1.Messung	2.Messung
	%	%
Material 1	abgerissen	abgerissen
Material 2	80	40

Beispiel 9

- 20 Die Erweichungstemperatur der in Beispiel 8 erhaltenen Materialien wurde mit thermisch mechanischer Analyse (TMA) nach DIN ISO 11359 ermittelt (Messbedingungen: Heizrate 20K/min, Probengeometrie: Dicke 2 mm, Durchmesser 8 mm, Auflast: 0,5N mit 6mm Quarzplättchen). Die Lagerung eines Formteils bestehend aus Material 2 bei 210°C für 30 Minuten hatte eine geringe Verformung zur Folge, während Material 2 bei dieser Temperatur vollständig geschmolzen war.

25

Tabelle 6: Erweichungstemperatur ermittelt mit TMA.

	Erweichungstemperatur (°C)
Material 1	160
Material 2	220

Beispiel 10

5

Die Mischung (a) wurde in einem Extruder mit genuteter Einzugszone, I/D 25-32, und einer Barriere-Mischteil-Schnecke deren Einzugsbereich auf Nuten abgestimmt war, in ein Elastollan® E 1195A zudosiert. Das vernetzte TPU zeigte ein höheres Niveau im Spannungs/Dehnungs Verhalten nach DIN 53504.

10

Tabelle 7: Spannungs-Dehnungs-Werte bei Raumtemperatur

Zusatz an Isocyanat (a) in Gewichtsprozent bezogen auf den Extruderausstoß	Sigma 5 in MPa	Sigma 20 in MPa	Sigma 100 in MPa	Sigma 200 in MPa	Sigma 300 in MPa
0	2.2	5.5	9.9	13.4	20.0
5	2.4	5.8	11.8	18.7	32.9

Beispiel 11

15

Die Mischung (b) wurde in einem Extruder mit genuteter Einzugszone, I/D 25-32, und einer Barriere-Mischteil-Schnecke deren Einzugsbereich auf Nuten abgestimmt war, in ein Elastollan® E 1195A zudosiert. Der spezifische Durchgangswiderstand der erhaltenen Materialien wurde nach DIN IEC 60093 bestimmt. Das vernetzte TPU zeigte einen erhöhten spezifischen Durchgangswiderstand.

20

Tabelle 8: Spezifischer Widerstand der vernetzten TPU.

Zusatz an Isocyanat (b) in Gewichtsprozent bezogen auf den Extruderausstoß	Ohm*cm	Bemerkung
4	4,8E+11	2h Salz-Leitungswasser (1%) bei 70 °C
6	6,2E+11	2h Salz-Leitungswasser (1%) bei 70 °C
0	9,5E+10	2h Salz-Leitungswasser (1%) bei 70 °C

Beispiel 12

5

Die Mischung (b) wurde in einem Extruder mit genuteter Einzugszone, I/D 25-32, und einer Barriere-Mischteil-Schnecke deren Einzugsbereich auf Nuten abgestimmt war, in ein Elastollan® EC 78A zudosiert. Das Material wurde in Xylol gelagert und dann das Gewicht nach Quellung im Verhältnis zum Ausgangsgewicht in Prozent bestimmt. Für

10

die vernetzten Materialien wurde eine geringere Quellung beobachtet.

Tabelle 9: Quellverhalten von vernetztem Elastollan® EC 78A.

Quellzeit in h	Gewichtsprozent Isocyanat (b) zudosiert		
	0	4	8
0,5	147,31	123,58	122,62
1	166,75	133,57	129,58
2	176,38	142,88	136,59
3	179,72	143,79	139,62
4	181,08	145,11	139,35
5	180,21	144,39	140,39
8	180,79	145,07	140,74

15 Beispiel 13

Die Mischung (b) wurde in einem Extruder mit genuteter Einzugszone, I/D 25-32, und einer Barriere-Mischteil-Schnecke deren Einzugsbereich auf Nuten abgestimmt war, in ein Elastollan® E 1195A zudosiert. Das Material wurde in Xylol gelagert und dann das

20

Gewicht nach Quellung im Verhältnis zum Ausgangsgewicht in Prozent bestimmt. Für die vernetzten Materialien wurde eine geringere Quellung beobachtet.

Tabelle 9: Quellverhalten von vernetztem Elastollan® E 1195A.

Quellzeit in h	Gewichtsprozent Isocyanat zudosiert		
	0	4	8
0,5	126,44	115,48	113,72
1	142,34	124,25	120,18
2	150,43	133,87	128,08
3	151,84	136,45	131,08
4	151,40	138,50	132,53
5	151,91	138,72	133,02
8	151,58	138,50	134,61

Beispiel 14

5

Die Mischung (a) wurde in einem Extruder mit genuteter Einzugszone, I/D 25-32, und einer Barriere-Mischteil-Schnecke deren Einzugsbereich auf Nuten abgestimmt war, in ein Elastollan® EC 78A zudosiert. Es wurden die folgenden mechanischen Eigenschaften gemessen.

10

Zusatz an Isocyanat (b) in Gewichtsprozent	E-Modul	Shore A	Zugfestigkeit in MPa	Reißdehnung in %	Zugverformungs- rest in %
0	17	78	54	570	8
6	18	80	54	390	2

Das vernetzte TPU zeigte einen geringeren Zugverformungsrest.

Beispiel 15

15

Die Mischung (b) wurde in einem Extruder mit genuteter Einzugszone, I/D 25-32, und einer Barriere-Mischteil-Schnecke deren Einzugsbereich auf Nuten abgestimmt war, in ein Elastollan® E 1195A zudosiert.

- 20 Im Vergleich mit einem Standardmaterial Elastollan® E 1195A wurde für das vernetzte Material eine höhere Kriechbeständigkeit bestimmt nach DIN EN ISO 899 gefunden.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Umsetzung von (i) thermoplastischen Polyurethanen mit (ii) Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man (i) thermoplastisches Polyurethan durch eine Einzugschilfe einem Extruder oder einer Spritzgussapparatur zuführt und in dem Extruder oder der Spritzgussapparatur mit (ii) Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen mischt.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die (ii) Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen an einer Stelle in den Extruder einführt, an der der Druck der Schmelze kleiner als 200 bar ist.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die (ii) Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen zusammen mit (i) thermoplastischen Polyurethanen durch die Einzugschilfe dem Extruder oder der Spritzgussapparatur einführt.
- 20 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Einzugschilfe um eine genutete Einzugszone handelt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Nuten eine Tiefe aufweisen, die zwischen 10 % und 90 % des mittleren Teilchendurchmessers von (i) beträgt.
- 25 6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Nuten eine Tiefe zwischen 1 mm und 8 mm aufweisen.
7. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die genutete Einzugszone eine Länge zwischen dem 2-fachen und dem 4-fachen des Schneckendurchmessers aufweist.
- 30 8. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die genutete Einzugszone zwischen 4 und 32 Nuten aufweist.
- 35 9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Extruder eine Barrierschnecke aufweist.
- 40 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als (ii) Isocyanatgruppen aufweisende Verbindungen (iia) Verbindungen mit mindestens drei Isocyanatgruppen auf der Basis von aliphatischen Isocyanaten und (iib) Verbindungen mit zwei Isocyanatgruppen auf der Basis von aromatischen Isocyanaten einsetzt.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als (IIa) ein Isocyanurat mit drei Isocyanatgruppen einsetzt.
- 5 12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als (IIa) ein Isocyanurat mit einem NCO-Gehalt zwischen 20 % und 25 % und einer Viskosität bei 23°C zwischen 2500 mPas und 4000 mPas einsetzt.
- 10 13. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als (IIb) 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), ein Carbiimid-modifiziertes 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder ein Prepolymer auf der Basis von 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) einsetzt.
- 15 14. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das (IIb) ein Prepolymer auf der Basis von 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Alkandiol mit einem Molekulargewicht zwischen 60 g/mol und 400 g/mol und Polyetherdiol mit einem Molekulargewicht zwischen 500 g/mol und 4000 g/mol einsetzt.
- 20 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Prepolymer eine Viskosität bei 25°C zwischen 500 mPas und 800 mPas und einen NCO-Gehalt zwischen 20 % und 25 %, bevorzugt zwischen 22,4 % und 23,4 % aufweist.
- 25 16. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man (IIa) und (IIb) in einem Gewichtsverhältnis (IIa) : (IIb) zwischen 1 : 1 und 1 : 10 einsetzt.
- 30 17. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man pro 100 Gew.-Teilen (I) thermoplastisches Polyurethan zwischen 1 und 10 Gew.-Teile (II) Isocyanatgruppen aufweisende Verbindungen einsetzt.
18. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17.

FIG.1

1/4

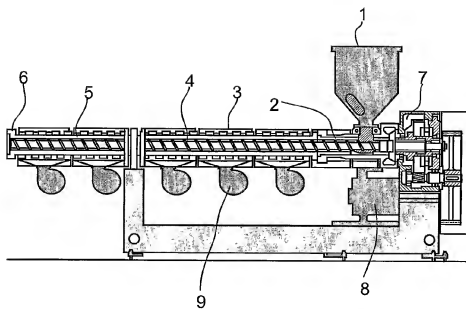


FIG.2

2/4

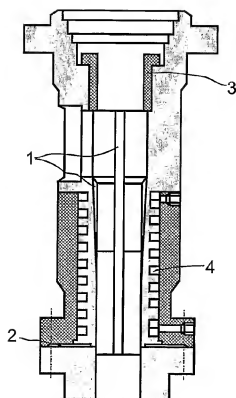
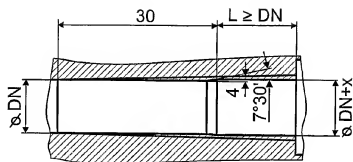


FIG.3

3/4

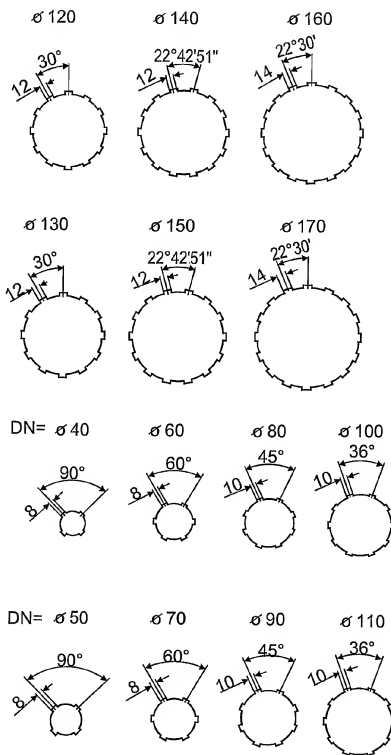


$x=6$ mm bei $DN \leq 50$ mm

$x=4$ mm bei $DN > 60$ mm

FIG.4

4/4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No.
PCT/EP2004/013473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C67/24 B29C47/58 B29C45/18 C08J3/24 C08L75/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C C08J C08L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 922 719 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 16 June 1999 (1999-06-16) cited in the application	18
Y	paragraph '0014!; claims 1,3-6	1-10,13, 17
X	DE 41 15 508 A1 (INSTITUT FUER TECHNOLOGIE DER POLYMERE, 0-8012 DRESDEN, DE) 12 November 1992 (1992-11-12) cited in the application	18
Y	page 2, line 45 - page 3, line 9; example 7; tables 1,2	1-10
X	GB 2 347 933 A (BASF CORPORATION) 20 September 2000 (2000-09-20) cited in the application	18
Y		1-10,17
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2005

Date of mailing of the international search report

06/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Nieuwenhuize, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internl Application No
 PCT/EP2004/013473

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 714 950 B (WOLFF WALSRÖDE AG) 30 May 2001 (2001-05-30) paragraph '0070! -----	1-10,13, 17
A	FORNEFELD A: "AUSLEGUNGSKRITERIEN BEI DER GRANULATVERARBEITUNG" PLASTVERARBEITER, ZECHNER UND HUETHIG VERLAG GMBH. SPEYER/RHEIN, DE, vol. 39, no. 1, January 1988 (1988-01), pages 92-94,96, XP000000124 ISSN: 0032-1338 figure 2 -----	6-8
A	CH 533 506 A (BUCHER-GUYER AG MASCHINENFABRIK) 15 February 1973 (1973-02-15) column 1, line 39 -----	4
A	WO 03/035711 A (GEMOPLAST; LAGNEAUX, DIDIER; PASCAULT, JEAN-PIERRE; DUMON, MICHEL; MEC) 1 May 2003 (2003-05-01) example 1 -----	1
A	DAVIS B A ET AL: "GROOVED FEED SINGLE SCREW EXTRUDERS-IMPROVING PRODUCTIVITY AND REDUCING VISCOUS HEATING EFFECTS" POLYMER ENGINEERING & SCIENCE, WILEY & SONS, BOGNOR REGIS, GB, vol. 38, no. 7, July 1998 (1998-07), pages 1199-1204, XP000848953 ISSN: 0032-3888 page 1199, left-hand column, paragraph 2 -----	7
A	BOES D ET AL: "30 JAHRE NUTENEXTRUDER" KUNSTSTOFFE, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, vol. 80, no. 6, June 1990 (1990-06), pages 659-664, XP000159856 ISSN: 0023-5563 figure 4 -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat
 al Application No
 PCT/EP2004/013473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0922719	A	16-06-1999	DE 19754601 A1 24-06-1999
			AT 273334 T 15-08-2004
			DE 59811788 D1 16-09-2004
			EP 0922719 A1 16-06-1999
DE 4115508	A1	12-11-1992	NONE
GB 2347933	A	20-09-2000	US 6258310 B1 10-07-2001
EP 0714950	B	05-06-1996	DE 4442380 A1 30-05-1996
			AT 201708 T 15-06-2001
			CA 2163722 A1 30-05-1996
			DE 59509303 D1 05-07-2001
			EP 0714950 A2 05-06-1996
			ES 2158030 T3 01-09-2001
			US 5840812 A 24-11-1998
CH 533506	A	15-02-1973	NONE
WO 03035711	A	01-05-2003	FR 2831542 A1 02-05-2003
			BR 0213147 A 19-10-2004
			CA 2464684 A1 01-05-2003
			EP 1438345 A1 21-07-2004
			WO 03035711 A1 01-05-2003
			US 2004236035 A1 25-11-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: stes Aktenzeichen
PCT/EP2004/013473

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B29C67/24 B29C47/58 B29C45/18 C08J3/24 C08L75/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B29C C08J C08L C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 922 719 A (BASF AKTIENGESellschaft) 16. Juni 1999 (1999-06-16) in der Anmeldung erwähnt	18
Y	Absatz '00141; Ansprüche 1,3-6	1-10,13, 17
X	DE 41 15 508 A1 (INSTITUT FUER TECHNOLOGIE DER POLYMERE, 0-8012 DRESDEN, DE) 12. November 1992 (1992-11-12) in der Anmeldung erwähnt	18
Y	Seite 2, Zeile 45 - Seite 3, Zeile 9; Beispiel 7; Tabellen 1,2	1-10
X	GB 2 347 933 A (BASF CORPORATION) 20. September 2000 (2000-09-20) in der Anmeldung erwähnt	18
Y		1-10,17
	----- -/-	

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefüllt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Auspielung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		<p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 31. März 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 06/04/2005	
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fac. (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Van Nieuwenhuize, O	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 714 950 B (WOLFF WALSRÖDE A6) 30. Mai 2001 (2001-05-30) Absatz '0070! -----	1-10,13, 17
A	FORNEFELD A: "AUSLEGUNGSKRITERIEN BEI DER GRANULATVERARBEITUNG" PLASTVERARBEITER, ZECHNER UND HUETHIG VERLAG GMBH. SPEYER/RHEIN, DE, Bd. 39, Nr. 1, Januar 1988 (1988-01), Seiten 92-94,96, XP000000124 ISSN: 0032-1338 Abbildung 2 -----	6-8
A	CH 533 506 A (BUCHER-GUYER AG MASCHINENFABRIK) 15. Februar 1973 (1973-02-15) Spalte 1, Zeile 39 -----	4
A	WO 03/035711 A (GEMOPLAST; LAGNEAUX, DIDIER; PASCAULT, JEAN-PIERRE; DUMON, MICHEL; MEC) 1. Mai 2003 (2003-05-01) Beispiel 1 -----	1
A	DAVIS B A ET AL: "GROOVED FEED SINGLE SCREW EXTRUDERS-IMPROVING PRODUCTIVITY AND REDUCING VISCOUS HEATING EFFECTS" POLYMER ENGINEERING & SCIENCE, WILEY & SONS, BOGNOR REGIS, GB, Bd. 38, Nr. 7, Juli 1998 (1998-07), Seiten 1199-1204, XP000848953 ISSN: 0032-3888 Seite 1199, linke Spalte, Absatz 2 -----	7
A	BOES D ET AL: "30 JAHRE NUTENEXTRUDER" KUNSTSTOFFE, CARL HANSER VERLAG. MÜNCHEN, DE, Bd. 80, Nr. 6, Juni 1990 (1990-06), Seiten 659-664, XP000159856 ISSN: 0023-5563 Abbildung 4 -----	7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP2004/013473

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0922719 A	16-06-1999	DE 19754601 A1 AT 273334 T DE 59811788 D1 EP 0922719 A1	24-06-1999 15-08-2004 16-09-2004 16-06-1999
DE 4115508 A1	12-11-1992	KEINE	
GB 2347933 A	20-09-2000	US 6258310 B1	10-07-2001
EP 0714950 B	05-06-1996	DE 4442380 A1 AT 201708 T CA 2163722 A1 DE 59509303 D1 EP 0714950 A2 ES 2158030 T3 US 5840812 A	30-05-1996 15-06-2001 30-05-1996 05-07-2001 05-06-1996 01-09-2001 24-11-1998
CH 533506 A	15-02-1973	KEINE	
WO 03035711 A	01-05-2003	FR 2831542 A1 BR 0213147 A CA 2464684 A1 EP 1438345 A1 WO 03035711 A1 US 2004236035 A1	02-05-2003 19-10-2004 01-05-2003 21-07-2004 01-05-2003 25-11-2004